

DOCKET NO.: 263757US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hans-Georg GOEBBEL, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/07599

INTERNATIONAL FILING DATE: July 14, 2003

FOR: CONTINUOUS HYDROGENATION OF CITRONELLAL TO CITRONELLOL

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 31 942.1	15 July 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/07599. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

DOCKET NO.: 263757US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hans-Georg GOEBBEL, et al.
SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION
FILED: HERewith
INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/07599
INTERNATIONAL FILING DATE: July 14, 2003
FOR: CONTINUOUS HYDROGENATION OF CITRONELLAL TO CITRONELLOL

REQUEST FOR CONSIDERATION OF DOCUMENTS
CITED IN INTERNATIONAL SEARCH REPORT

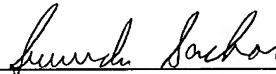
Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that applicant(s) request that the Examiner consider the documents cited in the International Search Report according to MPEP §609 and so indicate by a statement in the first Office Action that the information has been considered. When the Form PCT/DO/EO/903 indicates both the search report and copies of the documents are present in the national stage file, there is no requirement for the applicant(s) to submit them (1156 O.G. 91 November 23, 1993).

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number
22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 02 SEP 2003

WIPO

PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 31 942.1

Anmeldetag: 15. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur kontinuierlichen Hydrierung
von Citronellal zu Citronellol

IPC: C 07 C, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Ebert

Verfahren zur kontinuierlichen Hydrierung von Citronellal zu Citronellol

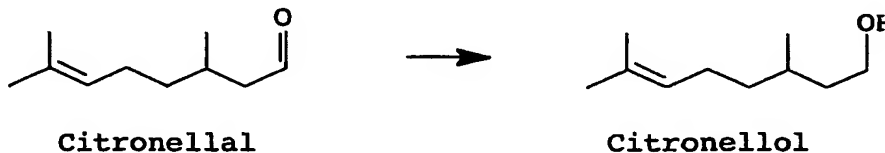
5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen selektiven Hydrierung von Citronellal zu Citronellol (Schema 1).

10

Schema 1

15



Citronellol findet als Riech- und Aromastoff Anwendung.

20 Die US 3,346,650 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Citronellol durch Hydrierung eines Gemisches von Geraniol und Nerol an einem Kupferchromatkatalysator.

Katalytische Hydrierungen an heterogenen Katalysatoren werden
25 vielfach unter Einsatz von Festbettreaktoren durchgeführt, um die Vorzüge einer kontinuierlichen Verfahrensführung zu erhalten. Allerdings müssen dafür speziell präparierte Katalysatoren hergestellt und eingesetzt werden, die bei Verlust der Aktivität - oft bereits nach kürzeren Standzeiten - in aufwändiger Weise ausgetauscht oder regeneriert werden müssen, was in der Regel nicht
30 nur mit der Abstimmung der Hydrieranlage, sondern auch der nachfolgenden Aufarbeitungsstufen verbunden ist.

Alternativ kann eine heterogen katalysierte Hydrierung in Form
35 einer Suspensionsreaktion durchgeführt werden, wobei der Hydrierkatalysator durch Zufuhr mechanischer Energie z.B. in einem Rührkessel in einer Flüssigphase suspendiert wird, vgl. z.B. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl. Band 13, 1997, S. 138, Verlag Chemie Weinheim. Eine Erhöhung der Energiezufuhr über
40 den zur Suspendierung erforderlichen Betrag führt zu keiner nennenswerten Verbesserung des Stofftransports der zu hydrierenden

45 AE 1045/2001 IB/119 15.07.2002

2

Moleküle an die Oberfläche der Katalysatorteilchen, da die erzielbare Relativgeschwindigkeit zwischen Katalysatorteilchen und Flüssigphase die Sedimentationsgeschwindigkeit nur unwesentlich übersteigt. Fließ- oder Wirbelbettreaktoren gestatten zwar höhere Relativgeschwindigkeiten, erfordern aber die Verwendung deutlich größerer Katalysatorteilchen, damit im Betrieb ein mehr oder weniger stark expandiertes Katalysatorbett vorliegt. Die geringere volumenbezogene Oberfläche größerer Katalysatorteilchen limitiert aber den Stoffumsatz und kompensiert so den Effekt der höheren Relativgeschwindigkeit.

Die EP-A 798 039 offenbart ein Verfahren zur Durchführung von katalytischen Reaktionen in einem Reaktor, der eine Flüssigphase enthält, in der mindestens ein Katalysator suspendiert ist. Beschrieben wird die Hydrierung von Hydrodehydrolynalool zu Hydrolynalool und weiter zu Tetrahydrolynalool. Hydrodehydrolynalool enthält lediglich eine Dreifachbindung als zu hydrierende funktionelle Gruppe, so dass der Fachmann dieser Schrift keine Anregung bezüglich einer selektiven Hydrierung entnommen hätte.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur selektiven Hydrierung von Citronellal zu Citronellol anzugeben, das die Vorteile einer hohen Raum-Zeit-Ausbeute und eines einfachen Katalysatoraustausches vereint.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren, bei dem man eine Flüssigphase, in der das Citronellal gelöst ist und in der Teilchen eines Katalysators suspendiert sind, der zur präferentiellen Hydrierung von Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen vor Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen fähig ist, in Gegenwart eines wasserstoffhaltigen Gases durch eine Vorrichtung führt, welche den Transport der Katalysatorteilchen hemmt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird eine höhere Relativgeschwindigkeit der Flüssigphase gegenüber den Katalysatorteilchen erzeugt, weil der Transport der Katalysatorteilchen durch geeignete Mittel, wie Einbauten in einem Reaktor, gehemmt wird, d.h. die Partikel werden gegenüber der umgebenden Flüssigkeit stärker zurückgehalten. In Verbindung mit der hohen volumenbezogenen Oberfläche der suspendierten Partikel werden im Ergebnis hohe Raum-Zeit-Ausbeuten erzielt.

Eine geeignete Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in der EP-A 798 039 beschrieben.

3

Die den Transport der Katalysatorteilchen hemmende Vorrichtung weist vorzugsweise Öffnungen oder Kanälen auf, deren hydraulischer Durchmesser das 2- bis 2000-fache, insbesondere das 5- bis 500-fache, besonders bevorzugt das 5- bis 100-fache des mittleren 5 Durchmessers der Katalysatorteilchen beträgt.

Der hydraulische Durchmesser ist eine dem Fachmann geläufige Kenngröße zur Beschreibung des Äquivalentdurchmessers nicht-kreisrunder Kanalstrukturen. Der hydraulische Durchmesser einer 10 Öffnung ist als Quotient des 4-fachen Querschnitts der Öffnung und deren Umfang definiert. Bei Kanälen mit einem Querschnitt in Gestalt eines gleichschenkeligen Dreiecks lässt sich der hydraulische Durchmesser als

$$15 \quad \frac{2bh}{b + 2s}$$

beschreiben, worin b für die Basis, h für die Höhe und s für die Schenkellänge des Dreiecks steht.

20 Die Öffnungen oder Kanäle geeignete Vorrichtungen weisen im Allgemeinen einen hydraulischen Durchmesser von 0,5 bis 20 mm, vorzugsweise 1 bis 10 mm, besonders bevorzugt 1 bis 3 mm, auf.

25 Üblicherweise verwendet man Katalysatorteilchen eines mittleren Durchmessers von 0,0001 bis 2 mm, bevorzugt von 0,001 bis 1 mm, besonders bevorzugt von 0,005 bis 0,1 mm.

Die den Transport der Katalysatorteilchen hemmende Vorrichtung 30 kann aus einer Schüttung, einem Gestrick, einer offenzelligen Schaumstruktur, vorzugsweise aus Kunststoff z.B. Polyurethan oder Melaminharz, oder Keramik, oder einem Packungselement, wie es grundsätzlich, d.h. seiner geometrischen Form nach, bereits aus der Destillations- und Extraktionstechnik bekannt ist, bestehen. 35 Für Zwecke der vorliegenden Erfindung haben die Packungen jedoch grundsätzlich einen wesentlich, regelmäßig um den Faktor 2 bis 10 kleineren hydraulischen Durchmesser als vergleichbare Einbauten im Bereich der Destillations- und Extraktionstechnik.

40 Als Packungselemente eignen sich insbesondere Metallgewebepackungen bzw. Drahtgewebepackungen, z.B. der Bauart Montz A3, Sulzer BX, DX und EX. Anstelle von Metallgewebepackungen können auch Packungen aus anderen gewebten, gewirkten oder gefilzten Materialien verwendet werden. Weiterhin eignen sich Packungen ebener 45 oder gewellter Bleche, bevorzugt ohne Perforation oder andere größere Öffnungen, beispielsweise entsprechend den Bauarten Montz B1 oder Sulzer Mellapak. Vorteilhaft sind auch Packungen aus

Streckmetall, wie z.B. Packungen des Typs Montz BSH. Entscheidend für die Eignung einer Packung im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist nicht deren Geometrie, sondern die für die Stromführung entstehenden Öffnungsgrößen bzw. Kanalbreiten in der Packung.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die der Flüssigphase zugewandten Oberflächen der Vorrichtung eine Rauigkeit im Bereich des 0,1 bis 10-fachen, vorzugsweise des 0,5- bis 5-fachen, des mittleren Durchmessers der Katalysatorteilchen auf. Bevorzugt sind Materialien, deren Oberflächen einen Mittelrauwert R_a (bestimmt nach DIN 4768/1) von 0,001 bis 0,01 mm aufweisen. Eine entsprechende Oberflächenrauigkeit kann bei Verwendung von Drahtgewebepackungen aus Edelstahl durch thermische Behandlung in Gegenwart von Sauerstoff erreicht werden, z.B. indem man das Gewebe an der Luft bei einer Temperatur von etwa 800 °C tempert.

Das erfindungsgemäße Verfahren erfolgt im Allgemeinen bei einem Druck zwischen 1 und 100 bar, bevorzugt 1 und 60 bar, besonders bevorzugt 1 und 50 bar. Die Reaktionstemperaturen liegen üblicherweise zwischen 40 und 120°C, bevorzugt zwischen 60 und 100°C, besonders bevorzugt zwischen 70 und 90°C.

Vorzugsweise umfasst die Flüssigphase neben Citronellal ein inertes Verdünnungsmittel, insbesondere ein C_1 - C_6 -Alkanol, besonders bevorzugt ein C_1 - C_4 -Alkanol, wie insbesondere Methanol. Weiter umfasst die Flüssigphase vorzugsweise außerdem Ammoniak, ein primäres, sekundäres und/oder tertiäres Amin, wovon tertiäre Amine, z.B. Tri(C_1 - C_4 -alkyl)amine, insbesondere Trimethylamin, besonders bevorzugt sind. Die Konzentration an Citronellal in der Flüssigphase beträgt bevorzugt 50 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 80 Gew.-%, die des Verdünnungsmittels 40 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 35 %, die des Ammoniaks/Amins 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 8 Gew.-%.

Als wasserstoffhaltiges Gas verwendet man in der Regel Wasserstoffgas mit einer Reinheit von wenigstens 99,5 Vol.-%. Es wird in wenigstens stöchiometrischer Menge, bezogen auf die in der Flüssigphase enthaltene Carbonylverbindung eingesetzt, meist in einem Überschuß von 1 bis 20 %.

40

Als Katalysator kann ein handelsüblicher Suspensionskatalysator verwendet werden, der zur präferentiellen Hydrierung von Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen vor Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen fähig ist. Es eignen sich besonders solche Katalysatoren, die als Aktivkomponente mindestens Ruthenium enthalten. Neben Ruthenium kann der Katalysator auch weitere Aktivkomponenten, wie beispielsweise Eisen, enthalten. Der Katalysator

5

kann in metallischer und/oder oxidischer Form eingesetzt werden. Vorzugsweise sind die Aktivkomponenten auf einem Trägermaterial aufgebracht. Als Trägermaterialien eignen sich beispielsweise SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 oder Kohlenstoff wie Graphite, Ruße oder Aktivkohle. Aktivkohle ist aufgrund ihrer leichten Suspendierbarkeit bevorzugt. Der Gehalt an Ruthenium beträgt vorzugsweise 0,1 und 10 Gew.-%, der Gehalt an Eisen vorzugsweise 0,1 und 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 und 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

10

Das suspendierte Katalysatormaterial kann mit Hilfe gebräuchlicher Techniken in die Flüssigphase eingebracht und darin verteilt werden.

- 15 Bei der den Transport der Katalysatorteilchen hemmenden Vorrichtung handelt es sich üblicherweise um Einbauten in einem Reaktor, die so angeordnet sind, dass das Reaktionsgemisch beim Passieren des Reaktors durch die Vorrichtung gezwängt wird, d.h. die Einbauten füllen in der Regel den gesamten freien Querschnitt des
- 20 Reaktors. Die Einbauten erstrecken sich vorzugsweise, aber nicht notwendigerweise über die gesamte Ausdehnung des Reaktors in Strömungsrichtung der Flüssigphase.

- Es eignen sich verschiedene Reaktorformen, wie Strahldüsenreaktoren, Blasensäulen oder Rohrbündelreaktoren. Davon sind eine vertikal angeordnete Blasensäule oder ein Rohrbündelreaktor, bei dem die Einbauten in den einzelnen Rohren untergebracht sind, besonders geeignet.

- 30 Das wasserstoffhaltige Gas und die Flüssigphase werden bevorzugt im Gleichstrom, vorzugsweise entgegen der Richtung der Schwerkraft, durch den Reaktor geführt. Die Gasphase wird beispielsweise mittels einer Injektordüse innig mit der Flüssigphase durchmischt. Die Leerrohrgeschwindigkeit der Flüssigphase betragen vorzugsweise mehr als $100 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$, insbesondere 100 bis 250 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$, die der Gasphase vorzugsweise mehr als $100 \text{ Nm}^3/\text{m}^2\text{h}$, insbesondere 100 bis 250 $\text{Nm}^3/\text{m}^2\text{h}$. Um ausreichend hohe Leerrohrgeschwindigkeiten zu erzielen, ist es bevorzugt, Teilströme der Gas- und Flüssigphase, die den Reaktor verlassen, zurückzuführen.

40

Die im Hydriëraustrag suspendierten Katalysatorteilchen werden durch übliche Verfahren abgetrennt, z.B. durch Sedimentation, Zentrifugation, Kuchenfiltration oder Querstromfiltration.

45

6

Die erfindungsgemäße Hydrierung kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich erfolgen, bevorzugt verläuft sie jedoch kontinuierlich.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die beigelegte Figur und das nachstehende Beispiel näher veranschaulicht.

Figur 1 zeigt schematisch eine zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Anlage mit einem Reaktor (Blasensäule) 1 mit einer Packung 2, die den Transport der Katalysatorteilchen hemmt. In den Reaktor 1 werden über die Leitungen 3 Flüssigkeit und über die Leitung 4 Wasserstoffgas eingeführt wird. Das Kreisgas 5 wird mittels der Mischdüse 6 mit Frischgas und der durch die Pumpe 14 im Kreis geführten Suspension 11 eingemischt. Der Reaktorausstrag wird über die Leitung 7 in das Abscheidegefäß 8 gefahren, in dem die Gasphase abgeschieden und über Leitung 9 abgeführt wird. Von dieser Gasmenge wird zur Begrenzung der Aufpegelung von gasförmigen Verunreinigungen ein Teilstrom über die Leitung 10 entnommen und die verbleibende Restmenge über die Leitung 5 in den Reaktor geführt. Der suspendierte Katalysator verbleibt im Reaktorsystem, indem er über einen Querstromfilter 12 zurückgehalten und nur katalysatorfreie Flüssigphase über die Leitung 13 austritt und entnommen wird. Über den Wärmetauscher 15 kann die Temperatur im Reaktorsystem gezielt eingestellt werden.

- 25 Figur 2 zeigt schematisch eine Lage eines gefalzten Gewebes. Erfindungsgemäß verwendbare Packungen werden erhalten, wenn mehrere dieser Lagen übereinander angeordnet werden. Jede Lage umfasst Kanäle mit einem Querschnitt in Gestalt eines gleichschenkeligen Dreiecks mit der Schenkellänge s , der Basis b und der Höhe h .

Beispiel 1

- Man verwendete eine Anlage wie in Fig. 1 dargestellt, die eine mit einer Gewebepackung vom Typ Montz Al 1200 bestückte Blasensäule (3000 mm Länge, 27,3 mm Durchmesser) umfasste. Die Packung bestand aus übereinander angeordneten Lagen eines Gewebe von Edelstahlstrahlen, das so gefalzt war, dass Kanäle mit einem Querschnitt in Gestalt eines gleichschenkeligen Dreiecks gebildet werden, wobei die Schenkellänge 3,1 mm, die Basis 5,1 mm und die Höhe 1,8 mm betrug, entsprechend einem hydraulischen Durchmesser von 1,62 mm.

- Als Zulauf diente ein Gemisch von 70 Gew.-% Citronellal, 27 Gew.-% Methanol und 3 Gew.-% Trimethylamin. In dem Zulauf wurde ein Ru/Fe-Kohle-Suspensionskatalysator suspendiert, der 5 % Ruthenium und 1 % Eisen auf Aktivkohle enthielt und eine mittlere

7

Korngröße von etwa 50 μm aufwies. Die Reaktion erfolgte kontinuierlich unter einem Wasserstoffdruck von 20 bar und einer Temperatur von 80°C. Die Flüssigkeit mit dem suspendierten Katalysator und das Gas wurden mit einer Leerrohrgeschwindigkeit von 5 200 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ von unten in den gepackten Reaktor eingebracht.

Der Umsatz betrug mehr als 95 % bei einer Selektivität von 96 % für Citronellol. Die Katalysatorbelastung betrug 40,2 $\text{kg}_{\text{Citronellal}}/\text{kg}_{\text{Rh}}\cdot\text{h}$, die Raum-Zeit-Ausbeute 233 $\text{kg}_{\text{Citronellol}}/\text{m}^3\cdot\text{h}$.

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven Hydrierung von Citronellal zu Citronellol, bei dem man eine Flüssigphase, in der das Citronellal gelöst ist und in der Teilchen eines Katalysators suspendiert sind, der zur präferentiellen Hydrierung von Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen vor Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen fähig ist, in Gegenwart eines wasserstoffhaltigen Gases durch eine Vorrichtung führt, welche den Transport der Katalysatorteilchen hemmt.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Aktivkomponente des Katalysators Ruthenium enthält.
10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die den Transport der Katalysatorteilchen hemmende Vorrichtung Öffnungen oder Kanälen aufweist, deren hydraulischer Durchmesser das 2- bis 2000-fache des mittleren Durchmessers der Katalysatorteilchen beträgt.
15
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man Katalysatorteilchen eines mittleren Durchmessers von 0,0001 bis 2 mm verwendet.
20
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man als die den Transport der Katalysatorteilchen hemmende Vorrichtung eine Schüttung, ein Gestrück, eine offenzellige Schaumstruktur oder ein Packungselement verwendet.
25
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die Flüssigphase und das wasserstoffhaltige Gas mit einer Leerrohrgeschwindigkeit von mehr als 100 m³/m²h durch die den Transport der Katalysatorteilchen hemmende Vorrichtung führt.
30
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die der Flüssigphase zugewandten Oberflächen der Vorrichtung eine Rauigkeit im Bereich des 0,1 bis 10-fachen des mittleren Durchmessers der Katalysatorteilchen aufweisen.
35
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Flüssigphase außerdem ein inertes Verdünnungsmittel umfasst.
40

2

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei es sich bei dem Verdünnungsmittel um ein C₁-C₆-Alkanol handelt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Flüssigphase außerdem Ammoniak, ein primäres, sekundäres und/oder tertiäres Amin umfasst.
11. Verfahren einem der Ansprüche 8 bis 10, wobei die Konzentration von Citonellal in der Flüssigphase 50 bis 90 Gew.-% beträgt.

15

20

25

30

35

40

45

Zusammenfassung

Beschrieben wird ein Verfahren zur selektiven Hydrierung von Citronellal zu Citronellol, bei dem man eine Flüssigphase, in der das Citronellal gelöst ist und in der Teilchen eines Katalysators suspendiert sind, der zur präferentiellen Hydrierung von Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen vor Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen fähig ist, in Gegenwart eines wasserstoffhaltigen Gases durch eine Vorrichtung führt, welche den Transport der Katalysatorteilchen hemmt.

15

20

25

30

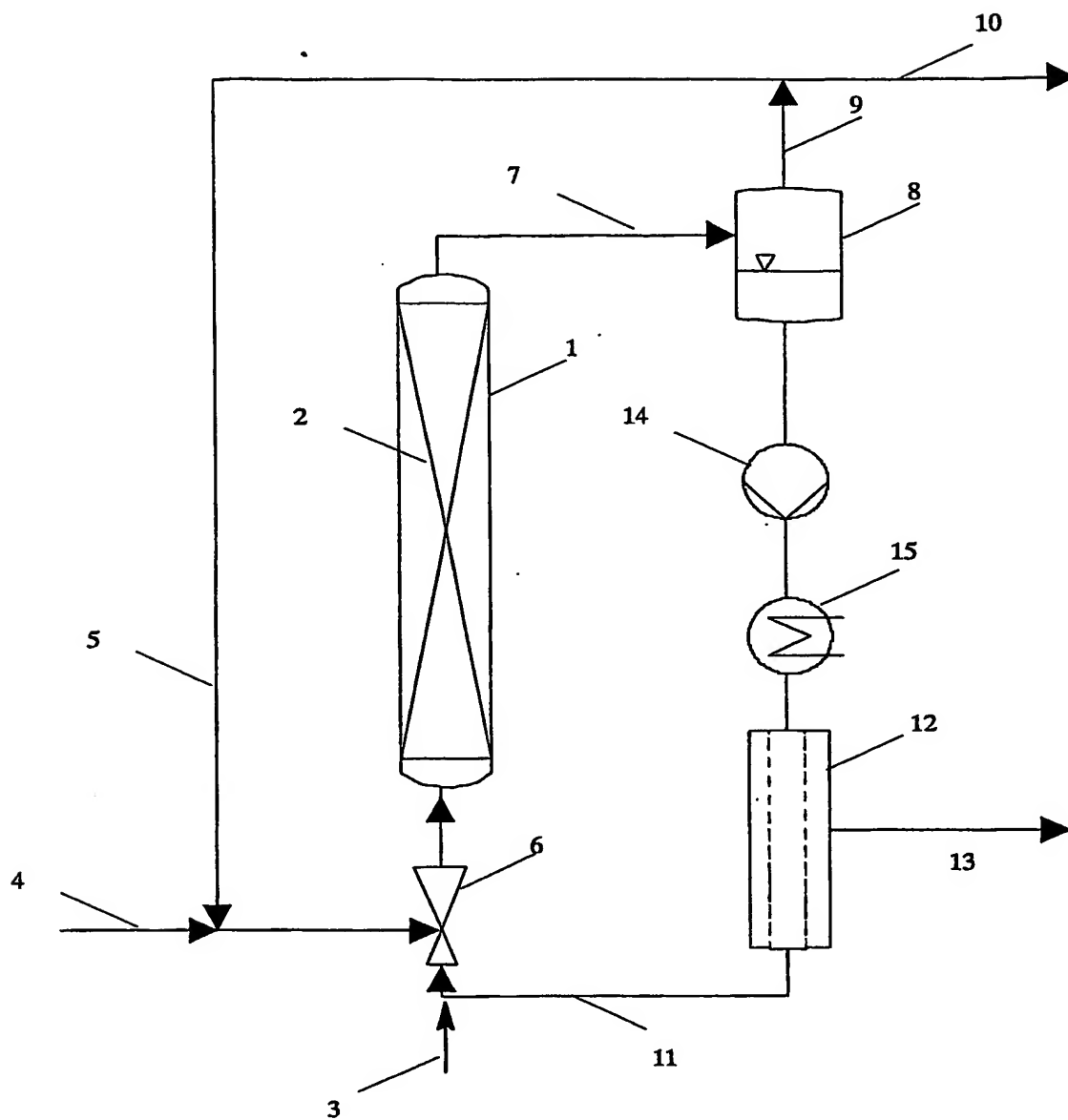
35

40

45

1/2

Fig. 1



2/2

Fig. 2

